

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-274559  
(43)Date of publication of application : 28.11.1987

---

(51)Int.CI. H01M 8/02

---

(21)Application number : 61-118586 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD  
OTANI SUGIRO  
(22)Date of filing : 22.05.1986 (72)Inventor : KAKEGAWA HIROYA  
OTANI SUGIRO

---

## (54) MANUFACTURE OF COMPOSITE ELECTRODE FOR FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make a size large by bonding porous electrodes on both side surfaces of a separator comprising a cured body of conductive thermosetting resin by using thermosetting resin as a binder, and unifying them by thermosetting.

**CONSTITUTION:** A cured body of thermosetting resin having high chemical resistance, impermeability, and conductivity after setting is used as a separator. The separator is bonded to porous carbon or graphite electrode by using which is a binder the same thermosetting resin as the cured body and they are cured. Thereby, a composite electrode for fuel cell having many excellent performances in heat resistance, dimensional stability, strength, elastic modulus, toughness, water resistance, chemical resistance, and conductivity in the cured state without carbonization can be obtained. In addition, its size and shape can freely be controlled.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭62-274559

⑮ Int.Cl.  
H 01 M 8/02

識別記号

厅内整理番号  
E-7623-5H  
B-7623-5H

⑯ 公開 昭和62年(1987)11月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 燃料電池複合電極の製造方法

⑯ 特願 昭61-118586

⑯ 出願 昭61(1986)5月22日

⑯ 発明者 掛川 宏弥 岐阜県養老郡養老町岩道470番地の38  
 ⑯ 発明者 大谷 杉郎 桐生市菱町黒川2010番地の2  
 ⑯ 出願人 イビデン株式会社 大垣市神田町2丁目1番地  
 ⑯ 出願人 大谷 杉郎 桐生市菱町黒川2010番地の2

## 明細書

## 1. 発明の名称

燃料電池複合電極の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 運電性を有する熱硬化性樹脂組成物の硬化体から成るセパレーターの両面に、多孔体電極を前記熱硬化性樹脂組成物を接着剤として接着し、前記接着剤を熱硬化させて一体化することを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

2) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法において、前記熱硬化性樹脂組成物は、主として二環以上の分子内に酸素若しくは硫黄若しくはハロゲンのいずれか少なくとも一種の元素を有する縮合多環芳香族化合物と、ヒドロキシメチル基、ハロメチル基のいずれか少なくとも一種の基を二個以上有する一環又は二環以上の芳香環から成る芳香族炭桿剤と、酸触媒との混合物、若しくは前記混合物を加熱反応させて成る熱硬化性中間反応生成物

の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

3) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法において、前記硬化体は、前記熱硬化性樹脂組成物を70~300℃の温度範囲内で加熱硬化させた実質的に不溶不融の硬化体であり、かつ硬化体自身が芳香族共役系に基づく導電性を有するものであることを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

4) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法において、前記硬化体が、炭素若しくは黒鉛を骨材として含むことを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

5) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法において、前記多孔体電極は、炭素若しくは黒鉛質から成り、かつリブ構造を備えていることを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

6) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法において、前記硬化体から成るセパレーターが、リブ構

造を備えていることを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

7) 特許請求の範囲第1項記載の製造方法において、前記接着剤は、炭素若しくは黒鉛を骨材として含むことを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

8) 特許請求の範囲第2項記載の製造方法において、前記複合多環芳香族化合物は、石油若しくは石炭系の重質油、タール、ビッチ若しくはこれらの酸化物、或いは塩化物或いはハロゲン化物であることを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

9) 特許請求の範囲第4項又は7項記載の製造方法において、前記骨材は、粒状、平板状、椎錐状、織布状、不織布状の中から選ばれる一種若しくは二種以上を組み合わせて成るものであることを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法。

開昭60-20471号公報に開示されている。

(発明が解決しようとする問題点)

まず、従来の接着剤においては熱硬化性のフェノール、フラン系のものが一般的であった。これらの接着剤にあっては、硬化状態において耐薬品性、特に耐熱リン酸性に問題があり、更に硬化状態においては電気的絶縁体である。

このため接着後、炭素化して使用するのであるが、この炭素化に際し炭素化率が低く著しい収縮を示すという欠点を有していた。

前記特開昭59-9661号及び特開昭61-19069号公報においては、既に炭素化された多孔質電極とセバレーターとを接着した後、再び炭素化するため接着剤層のみが著しく収縮を示す。そのため、炭素化後接着部が強度的に弱くなり、又不透性も低下するという欠点、並びに炭素化を二度行わねばならないというコスト上の欠点などを有していた。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池複合電極の製造方法に係り詳細には新規な耐熱性、導電性、不透性、耐薬品性に優れた熱硬化性樹脂組成物を用いた、炭素化工程を含まない燃料電池複合電極の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、複合電極の製造方法としては、多孔質炭素、黒鉛電極と、不透性を有するセバレーターとを接着し、これを炭素化し一体化する方法が知られている。このうち、一度炭素化した多孔質電極と、不透性炭素質セバレーターとを、熱硬化性樹脂等を接着剤として接着後、再び炭素化して一体化する方法が特開昭59-9661号及び特許昭61-19069号公報に開示されている。また、セバレーターと電極をグリーン状態若しくは炭素前駆体状態で接着後、炭素化する方法が特

一方、特開昭60-20471号公報においては、これらの欠点を解決するためセバレーターと多孔質電極を焼成前のグリーン状態で接着し一体化して炭素化する方法を採用しているが、この方法においては全体が著しく大きな収縮を示すため、炭素化過程においてクラック、変形の発生率が高くサイズの大きなものができないという欠点を有していた。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は、硬化時において高い耐薬品性を有し更に、高い不透性のみならず導電性を有する熱硬化性樹脂組成物の硬化体をセバレーターとし、これを同じ熱硬化性樹脂組成物を接着剤として、多孔質炭素、黒鉛電極に接着し硬化状態で使用することを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法を提供することを目的とするものであり、特許請求の範囲記載の製造方法によって前記目的を達成することができる。

次ぎに本発明を詳細に説明する。

即ち、本発明は主として二環以上の分子内に酸素若しくは硫黄若しくはハロゲンのいずれか少なくとも一種の元素を有する縮合多環芳香族化合物と、ヒドロキシメチル基、ハロメチル基のいずれか少なくとも一種の基を二個以上有する一環又は二環以上の芳香環から成る芳香族架橋剤と酸触媒とを組み合わせて成る熱硬化性組成物（以下変性COPNA樹脂組成物と略記）と骨材とを複合し成形、硬化させた変性COPNA樹脂組成物硬化体である不浸透性セパレーターの両面に、多孔体電極を同じ変性COPNA樹脂組成物で接着し、炭素化せずに使用することを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法に関するものであり、変性COPNA樹脂組成物は基本的に無溶媒系で反応する。このため変性COPNA樹脂組成物が硬化する過程では収縮が小さく、寸法安定性の優れた硬化体が得られる。また、本発明の変性COPNA

樹脂組成物は芳香族骨格から成り、分子内の酸素若しくは硫黄若しくはハロゲンが架橋密度を上げる働きをするため、不浸透性の値、耐熱性、強度、弾性率、韌性、耐薬品性等の性質の優れた硬化体が得られる。

また、本発明の変性COPNA樹脂組成物接着剤は硬化状態において、導電性骨材を含まなくとも芳香族共役系に基づく導電性を有するものである。この導電性のためセパレーター及び接着剤層を炭素化することなく使用しうる。更に、本発明の変性COPNA樹脂組成物は硬化状態において高い耐薬品性を示し、特に熱リシン酸に対して優れた耐久性を有するのみならず、耐熱性にも優れたものである。これらの作用により耐熱性、寸法安定性、強度、弾性率、韌性、耐水性、耐薬品性、導電性を有し、炭素化を必要とせず、かつサイズ形状を自由に制御しうる燃料電池複合電極の製造方法を提供することができる。

以下、この本発明の変性COPNA樹脂組成物を構成する縮合多環芳香族化合物、芳香族架橋剤、酸触媒及び骨材について説明する。

本発明の二環以上の分子内に酸素若しくは硫黄若しくはハロゲンのいずれか少なくとも一種の元素を有する縮合多環芳香族化合物は、石炭系若しくは石油系の重質油、タール、ビッチ若しくは上記物質の酸化物或いは硫化物或いはハロゲン化物等を使用できる。

また、分子内に含まれる酸素若しくは硫黄若しくはハロゲンは官能基として存在しても、或いは環内に存在しても良く、その数も限定されるものではない。

次ぎに、本発明の芳香族架橋剤には、ヒドロキシメチル基、ハロメチル基のいずれか少なくとも一種の基を二個以上有する一環又は二環以上の芳香環から成る芳香族化合物、例えばp-キシリレンジクロライド、p-キシリレングリコール、9

10-アントラセンジメタノール等を使用することができる。

また、本発明の酸触媒には塩化アルミニウム、沸化ホウ素等のルイス酸あるいは、硫酸、リン酸、有機スルホン酸、カルボン酸等のプロトン酸、及びこれらの誘導体の中から選ばれる一種又は二種以上の混合物を使用できる。

前記縮合多環芳香族化合物、芳香族架橋剤、酸触媒を変性COPNA樹脂組成物とするための混合比率については、芳香族架橋剤／縮合多環芳香族化合物 = 0.5 ~ 4.0 (モル比) の範囲；酸触媒添加量については、芳香族架橋剤／縮合多環芳香族化合物の混合物に対して 0.5 ~ 1.0 wt% が好適な範囲である。

また、変性COPNA樹脂組成物を加熱反応させてなる実質的に熱可塑性を有する熱硬化性中間反応生成物 (Bステージ樹脂) を得るための反応温度範囲については、60 ~ 300 ℃が好適な範

図である。以上のようにして、変性COPNA樹脂組成物を加熱反応させることにより所謂Bステージ樹脂が得られる。

本発明では骨材として炭素、黒鉛、膨張黒鉛、カーボンブラック等を使用することができる。また、骨材の表面官能基については水素、ハロゲン、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシル基、アルデヒド基、エポキシ構造、ラクトン構造、エーテル構造、酸無水物構造等が挙げられ、これらは変性COPNA樹脂と骨材との結合を強固にする効果がある。

本発明のセバレーターの製造方法としては、変性COPNAにおける樹脂組成物を、(1)未反応の粉末混合物として；(2)未反応の粉末混合物を加熱溶融させ液状として；(3)所謂Bステージ樹脂を加熱溶融させ液状として；或いは(4)所謂Bステージ樹脂を溶剤に溶解させ液状として；そのまま熱硬化成形するか、或いは骨材に対

な範囲である。後硬化した状態で本発明のセバレーターは400℃程度の耐熱性を示す。

次ぎに、本発明のセバレーターと多孔体電極を接着する方法については、所謂Bステージの変性COPNA樹脂接着剤を使用するのが好適であるが、この際に導電性化促進触媒を併用すると、接着層の導電性はより優れたものとなる。導電性化促進触媒としては空気、酸素、オゾン、硫黄、過酸化水素、二酸化マンガン、亜硝酸、硝酸、過マンガン酸、クロム酸、塩素酸、次亜塩素酸の中から選ばれる一種又は二種以上の混合物から成る酸化剤だけ、或いはこれらの酸化剤と塩化アルミニウム、堿化ホウ素、硫酸、リン酸、有機スルホン酸、カルボン酸、及びこれらの試験体の中から選ばれる一種又は二種以上の混合物との組み合わせが有利であり、前記導電性化促進触媒が常温で気体の場合はその存在下で、液体又は固体の場合は添加して使用することができる。

して、バインダー、マトリックス、含浸剤、コーティング剤等として使用することができる。しかしながら、骨材を使用する際に骨材の形態が：連続織維状、織布状、不織布状、或いは多孔体状等の場合には(2)または(3)または(4)の方針により、含浸法、プレプリグ法等を採用して：單織維状、粒状、平板状、塊状等の場合には(1)または(3)の方針により、混練法、造粒法、コーティング法等を採用して：それぞれ複合することが好適である。

成形は、ホットプレス、型込、射出、トランスマッパー、吹きつけ、張り合わせ等の内から選択し所定の形状に熱硬化成形する。この際、成形温度範囲は100～400℃が好適で、複合物が軟化後に熱硬化するように成形温度及び時間を設定することが肝要である。

また、後硬化温度は100～400℃が好適な範囲であり、後硬化時間は10～30時間が好適

導電性化促進触媒の添加量は特に限定されるものではないが、酸化剤のうち気体のものについてはその雰囲気中で接着操作を行うだけで効果があり、液体、固体の場合は0.01～3%程度添加するのが好適である。また、酸の場合には変性COPNA樹脂組成物中に含まれているため、これを必要量より過剰に加えるか、または別途0.01～1%程度添加することが好適である。酸の場合は強酸ほど効果は大きくなり、酸化剤との併用により更にその効果は増大する。

また、接着強度を向上させるためには表面処理剤若しくは添加剤を併用することが好ましい。これらの表面処理剤及び添加剤についてはヒドロキシメチル基、ハロメチル基のいずれか少なくとも一種の基を二個以上有する一環又は二環以上の芳香環から成る芳香族架橋剤、若しくは前記芳香族架橋剤と酸触媒との混合物が有利である。接着の方法としては、予め接着材表面を表面処理剤によ

って処理しておく方法及び、表面処理剤を添加剤として変性COPNA樹脂組成物接着剤に添加しておく方法を使用することができる。また、表面処理剤若しくは添加剤をそれらの融点以上の温度に加熱溶融させ液状とし、若しくは溶剤に溶解させ溶液として使用することができるが、これらのうち、溶剤に溶解させ溶液として接着材表面を表面処理剤によって予め処理しておく方法を用いることが有利である。

接着剤の形態としては、変性COPNA樹脂組成物を：（1）未反応の粉末混合物として、（2）所謂Bステージ樹脂の粉末として、（3）所謂Bステージ樹脂を加熱溶融させ液状として、或いは（4）所謂Bステージ樹脂を溶剤に溶解させ溶液として：使用することができる。

また、接着方法としてはホットプレス、治具による固定、ねじ等による固定等の各種任意の方法が使用できる。この際、接着温度範囲は100～

400℃が好適で、接着後接着剤が充分可塑化した後に熱硬化するよう接着、硬化温度及び時間を設定することが肝要である。

次ぎに、後硬化温度は100～400℃が好適な範囲であり、後硬化時間は10～30時間の範囲が好適である。この後硬化により共投系の発達が促進され接着部の導電性は向上する。

以上の様にして耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、強度、熱伝導性、導電性等に富んだ燃料電池複合電極を得ることができる。

また、本発明においては導電性骨材を使用せずに導電性接着剤構造物が得られる。そこで本発明の変性COPNA樹脂組成物接着剤に導電性骨材として炭素、黒鉛等を混合することにより、より一層高い導電性が得られる共に、従来の熱硬化性樹脂に比べ著しく導電性骨材の添加量が少なくとも同様の効果が得られる。

#### （実施例）

次ぎに、本発明を実施例について更に詳細に説明する。

#### 実施例1.

市販のカーボンファイバークロス（朱子織り）を骨材とした。変性COPNA樹脂組成物としては、軟化点85℃のエアブローした石炭系ビッチ（平均分子量約400）とヨーキシリレン・グリコールをモル比で1:2の割合で混合し、ここにP-トルエンスルホン酸を8wt%添加した混合物を、120℃で180分間反応させたBステージ樹脂を用いた。このマトリックスを150℃で溶解させ、減圧下で骨材のカーボンファイバークロスに含浸した後、200℃でホットプレスした。成形体は250℃で10時間後硬化処理をした。得られたセバレーターの硬化体は600×700×0.6mmの大きさで、1気圧の差圧下でヘリウムに対し10<sup>-7</sup>cc/scc以下の気体透過率を示した。寸法安定性を調べる目的で、この成形体

を窒素中で10℃/minの昇温速度で加熱した所、450℃まで重量減少を示さず、また400℃での熱処理品は熱処理前と比較して全く寸法変化がなかった。

#### 実施例2.

実施例1で得られたセバレーターの後硬化処理を空気中300℃10時間として、後硬化後の電気比抵抗及び曲げ強度を測定したところ比抵抗は、1.8mΩcm、曲げ強度は、900Kg/cmの値を得た。

#### 実施例3.

市販の高密度高強度等方性黒鉛材（商品名T-6イビデン（株）製：曲げ強度1000Kg/cm）を、20×20×20mmのブロックに加工し、接着面をプラズマエッティング装置BP-1（サムコ（株）製）を用い、圧力0.3mbar、出力50W、1時間の条件で酸素プラズマ処理し、表面に酸素を含む官能基を導入した後、p-キシ

リレンジリコール：5 wt-%、p-トルエンスルホン酸：1 wt-%のエタノール溶液から成る表面処理剤を被着面に塗布し、空気中150℃で30分間熱処理しこれを被着材とした。変成COPNA樹脂組成物接着剤としては、軟化点90℃の石炭系エアブローピッチ（平均分子量約600）とp-キシリレンジリコールをモル比で1:2の割合で混合し、そこに1 wt-%のp-トルエンスルホン酸を加えた混合物を120℃で40分間反応させたBステージ樹脂を用いた。このBステージ樹脂を空気中130℃で溶融させ、被着面に塗布し被着材同志を接着後、治具で固定し、空気中180℃1時間熱処理し硬化させた。後硬化は空気中200℃で20時間行った。比較のため市販のフェノール樹脂系接着剤（商品名レヂトップPL-2390：群栄化学工業（株）製）で同様の処理をした被着材を接着後、治具で固定し、空気中150℃1時間熱処理し硬化させた。こ

30分間熱処理し、表面に酸素を含む官能基を導入した後、p-キシリレンジリコール：5 wt-%、p-トルエンスルホン酸：1 wt-%のエタノール溶液から成る表面処理剤に浸した後、空気中150℃で30分間熱処理し、これを実施例1で得られたセバレーターの両面にリブの部分をセバレーター側に向けて接着した。接着剤としては、硫黄を0.5%含む軟化点83℃の石油系ビッチ（平均分子量約800）とp-キシリレンジリコールをモル比で1:2の割合で混合し、そこに1 wt-%のp-トルエンスルホン酸を加えた混合物に350メッシュ以下に粉砕した黒鉛粉末を5 wt-%添加した後、130℃で40分間反応させたBステージ樹脂を用いた。このBステージ樹脂に導電性化促進触媒として無水塩化アルミニウムを0.5 wt-%添加した混合物を空気中130℃で溶融させ、被着面に塗布し、180℃1時間ホットプレスし硬化させた。後硬化は空気中200℃で

の両者について、接部の比抵抗（四端子法）、電気抵抗（テスター）、接着剤層の厚み（光学顕微鏡）を測定した。この結果を第1表に示した。

第1表

	比抵抗 ( $\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ )	抵抗 ( $\Omega$ )	接着剤層厚み ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	4	0.2	20
比較例1	測定不能	1M $\Omega$	30

また、実施例1の接着物の接着部について曲げ強度を測定したところ、母材破断を起こし接着面には変化がなかった。

#### 実施例4.

多孔質黒鉛材（気孔率60%）を $6.00 \times 7.00 \times 2 \text{ mm}$ のリブ付に加工し、空気中400℃で

20時間行った。接着部の電気抵抗をテスターで測定したところ、接着剤層の厚み20  $\mu\text{m}$ で0.1  $\Omega$ を示した。

#### 実施例5.

実施例1で得られたセバレーターを20mm角に切断し、200℃の98%リン酸中に浸した。1400時間後、寸法変化は認められず、重量変化は±0.1%以内であった。

#### （発明の効果）

以上説明した如く、本発明は硬化時において高い耐薬品性を有し、更に高い不浸透性のみならず導電性を有する変成COPNA樹脂組成物の硬化体をセバレーターとし、これを同じ変成COPNA樹脂組成物を接着剤として、多孔質炭素、黒鉛電極に接着し硬化状態で使用することを特徴とする燃料電池複合電極の製造方法であり、本発明の変性COPNA樹脂組成物接着剤は硬化状態において、導電性骨材を含まなくとも芳香族共役系に

基づく導電性を有する。この導電性のためセパレーター及び接着剤層を炭素化することなく使用し得る。更に、本発明の変性COPNA樹脂組成物は硬化状態において高い耐薬品性を示し、特に熱リソ酸に対して優れた耐久性を有するのみならず、耐熱性にも優れたものである。これらの利点により耐熱性、寸法安定性、強度、弾性率、韌性、耐水性、耐薬品性など数々の優れた特性を有し、硬化状態で導電性を有し、炭素化を必要とせず、かつサイズ、形状を自由に制御しうる燃料電池複合電極の製造方法を提供するものである。

これらの利点により大幅なコスト削減が可能となり、産業上大きく寄与するものと考えられる。